



PENENTUAN PETA KURVA RESIDU SISTEM TERNER ETANOL-AIR-HCl DENGAN DISTILASI BATCH

Ni Ketut Sari

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, UPN”Veteran” Jawa Timur,
Jalan Raya Rungkut Madya Gunung Anyar Surabaya, Telpn 031-8782179, Fax 031-8782257
Email: sari_ketut@yahoo.co.id

ABSTRAK

Peta kurva residu dipergunakan untuk memperkirakan daerah komposisi produk yang dapat dihasilkan dari proses distilasi untuk campuran sistem multikomponen. Dengan mengetahui peta kurva residu, maka dapat diketahui apakah campuran tersebut akan terbentuk campuran zeotropik atau azeotropik.

Untuk pemisahan sistem terner Etanol-Air-HCl dilakukan penelitian secara simulasi sebelum dilakukan penelitian secara eksperimen, supaya dalam penentuan variabel penelitian bisa lebih terarah dan biaya penelitian lebih murah. Simulasi sistem terner Etanol-Air-HCl secara distilasi batch menggunakan metoda *rigorous*, model DAEs dan bahasa Matlab. Hasil dari simulasi sistem terner Etanol-Air-HCl kemudian divalidasi dengan metode topologi dan dikomparasi menggunakan sistem terner Metanol-Etanol-Air yang membentuk campuran azeotropik. Penggunaan sistem terner Metanol-Etanol-Air dalam komparasi sistem terner Etanol-Air-HCl, karena diprediksi campuran sistem terner Etanol-Air-HCl membentuk campuran azeotropik. Hasil simulasi berupa profil temperatur, profil komposisi liquida dan profil komposisi uap fungsi *dimensionless* waktu baik di *bottom* maupun di distilat.

Hasil menunjukkan bahwa simulasi sistem terner Etanol-Air-HCl menunjukkan campuran azeotropik, validasi secara topologi dan komparasi dengan sistem terner Etanol-Air-HCl mendekati hasil yang sama.

Kata kunci : azeotropik, dimensionless waktu, distilasi batch, peta kurva residu, zeotropik.

PENDAHULUAN

Dalam industri kimia, proses fermentasi adalah salah satu cara untuk mendapatkan senyawa kimia dengan bantuan mikroorganisme, selanjutnya produk fermentasi masuk pada tahap pemisahan. Pada tahap ini sangat penting untuk menghasilkan produk dengan kemurnian tertentu, salah satu peralatan yang umum digunakan pada proses pemisahan adalah kolom distilasi batch. Proses pemisahan dalam industri umumnya pemisahan multikomponen dan jarang pemisahan biner, oleh karena itu sangat penting untuk meninjau distilasi batch multikomponen. Desain distilasi batch multi komponen umumnya diperoleh dengan melakukan simulasi, agar diperoleh hasil simulasi yang mendekati dengan keadaan sebenarnya maka dibutuhkan data termodinamika yang akurat.

Dalam proses pemisahan, data termodinamika yang paling dominan berpengaruh pada kinerja proses adalah kesetimbangan fase. Salah satu korelasi termodinamika moderen dalam mempersentasikan kelakuan campuran tidak ideal adalah persamaan UNIQUAC, perkiraan kesetimbangan sistem terner dan kuarterner dapat dilakukan hanya berdasarkan data percobaan sistem biner. Model-model aktifitas koefisien dengan persamaan UNIQUAC dikembangkan dari campuran biner, dan mempunyai keuntungan untuk aplikasi pada campuran sistem multi komponen karena hanya membutuhkan parameter biner (tidak membutuhkan parameter tambahan). Tetapi kerugian model tersebut tidak selalu berhasil dalam memperkirakan kesetimbangan sistem multi komponen yang menunjukkan campuran yang sangat tidak ideal lebih-lebih untuk campuran yang mempunyai pasangan dengan kelarutan terbatas seperti butanol-air. Untuk mengatasi hal tersebut diperlukan pengukuran data kesetimbangan sistem biner secara akurat dan model estimasi parameter-parameter dari model koefisien aktifitas sehingga parameter-parameter tersebut dapat digunakan untuk memperkirakan kesetimbangan uap-cair sistem multi komponen secara akurat.



Dari hasil simulasi sistem ternern yang diperoleh, untuk melihat profil pergerakan komposisi liquida di *bottom* maka digambar dalam bentuk peta kurva residu. Dari peta kurva di residu sistem ternern tersebut bisa diketahui apakah suatu campuran ternern tersebut membentuk campuran zeotropik atau azeotropik. Dari campuran azeotropik dibedakan menjadi campuran azeotropik homogen dan campuran azeotropik heterogen. Untuk campuran azeotropik homogen setelah dilakukan pemisahan maka hasil yang diperoleh membentuk satu phase dan titik azeotropnya tidak terletak pada *Liquid-Liquid-Equilibrium* (LLE), sedangkan untuk campuran azeotropik heterogen setelah dilakukan pemisahan hasil yang diperoleh membentuk lebih dari satu phase dan titik azeotropnya berada pada LLE. Kemudian dikembangkan lebih jauh untuk sistem multi komponen, yaitu dalam bentuk peta kurva residu campuran azeotropik homogen dan heterogen, profil pergerakan komposisi liquida di residu apakah membentuk campuran zeotropik atau azeotropik. Sistem ternern seperti isopropanol-air-benzene membentuk campuran azeotropik *pseudo*-homogen sudah diteliti oleh Pham dan Doherty (1990). Sistem ternern seperti chloroform-benzene-aseton (Fidkowski dkk. 1993), aseton-heptane-benzene (Henley dan Seader 1998), aseton-air-metyl ethyl keton (Villiers dkk. 2002) dan isopropanol-methyl cyclohexane-toluene (Egbewatt dan Fletcher 2003) membentuk campuran azeotropik homogen. Sistem ternern lainnya yang membentuk campuran azeotropik heterogen seperti etanol-air-benzene (Henley dan Seader 1998), etanol-air toluene (Henley dan Seader 1998). Sistem ternern lainnya seperti nitrogen-argon-oksigen membentuk campuran tanpa azeotropik atau zeotropik, octane-2 ethoxy etanol-ethyl benzene membentuk sistem biner azeotropik, aseton-chloroform-methanol membentuk sistem biner dan ternern azeotropik (Widagdo dan Seider 1996). Dari hasil penelitian terdahulu, belum ada yang membuat peta kurva residu bagi campuran ternern ABE.

Dari peta kurva residu yang diperoleh kemudian dilakukan validasi, yaitu validasi secara hubungan topologi. Untuk validasi secara hubungan topologi menggunakan persamaan yang sudah ada pada literatur (Henley dan Seader 1998). Untuk mengetahui apakah listing program simulasi sistem ternern sudah berlaku secara umum, maka dilakukan validasi berdasarkan data dari literatur. Banyak sistem ternern yang sudah ada pada literatur atau jurnal yang bisa dipakai untuk validasi sistem ternern Ehtanol-Air-HCl, salah satu sistem ternern yang digunakan adalah sistem ternern yang membentuk campuran azeotropik yaitu Metanol-Etanol-Air.

TINJAUAN PUSTAKA

Pada tekanan rendah, fase uap mendekati gas ideal sehingga kesetimbangan uap liquid tekanan rendah menjadi :

$$\gamma_i = \frac{y_i \cdot P}{x_i \cdot p_i^{\text{sat}}} \quad (1)$$

Persamaan (1) ini dikenal juga sebagai persamaan *Raoult* yang dimodifikasi.

Konstanta kesetimbangan antara fase uap dan fase liquid didefinisikan sebagai berikut :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i \cdot p_i^{\text{sat}}}{P} \quad (2)$$

Prosedur iterasi untuk mencari temperatur bubble yaitu mencari harga temperatur jenuh dari komponen murni

T_i^{sat} pada P (Prausnitz dkk., 2001).

$$T_i^{\text{sat}} = \frac{B_i}{A_i - \log P} - C_i \quad (3)$$



dimana A, B, C adalah konstanta *Antoine* untuk spesies i, untuk semua estimasi awal.

$$T = \sum_i x_i T_i^{\text{sat}} \quad (4)$$

Untuk $i = 1, 2, 3$.

Harga T sebagai harga awal akan digunakan untuk mengetahui tekanan uap jenuh suatu zat yang akan diestimasi dengan persamaan *Antoine*. Sedangkan harga T baru dicari menurut persamaan :

$$T = \frac{B_j}{A_j - \log P_i^{\text{sat}}} - C_j \quad (5)$$

Kemudian mencari kesalahan antara T baru dengan T awal dengan Persamaan (6)

$$\left| \frac{(T_{\text{baru}} - T_{\text{awal}})}{T_{\text{baru}}} \right| \leq e \quad (6)$$

Koefisien aktifitas γ_i diperoleh dari :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (7)$$

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + \ell_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^m x_j \ell_j \quad (8)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^m \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_{j=1}^m \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^m \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (9)$$

$$\ell_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (10)$$

dimana nomor koordinasi z diset sama dengan 10.

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^m x_j r_j} \quad (11)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^m q_j x_j} \quad (12)$$

Parameter r , q adalah konstanta struktur molekul komponen murni berdasarkan ukuran molekul dan luasan permukaan luar.

Untuk tiap kombinasi biner dalam campuran multi komponen, ada dua parameter yang bisa disesuaikan yaitu r , q :

$$\tau_{ji} = \exp \frac{(u_{ji} - u_{ii})}{RT} \quad (13)$$

$$\tau_{jj} = \tau_{ii} = 1$$

Model *Differential-Algebraic-Equations* (DAEs) untuk distilasi batch sistem terner, dengan asumsi tidak membentuk dua phase liquida oleh *Doherty* dan *Perkins* (1978) sebagai berikut:

$$d\xi = \frac{-dx_i}{(x_i - y_i)} \quad (14)$$

$$\xi = \ln \left(\frac{W_o}{W} \right) \quad (15)$$

Dengan *forward-finite-difference*, Persamaan (15) menjadi :

$$x_{i,j+1} = x_{i,j} + (y_{i,j} - x_{i,j}) \Delta \xi \quad (16)$$

Dimana komposisi liquida mula-mula di *bottom* ($x_{i,j}$) dan $\Delta \xi$ ditentukan, sedangkan komposisi uap ($y_{i,j}$) dihitung menggunakan Persamaan BUBL T (*Prausnitz*, 2001).

Untuk pembuktian hasil simulasi sistem terner ABE secara topologi yang telah digambar dalam bentuk peta kurva residu menggunakan persamaan sebagai berikut :

$$N_1 + S_1 = 3 \quad (17)$$

$$N_2 + S_2 = B \leq 3 \quad (18)$$

$$N_3 + S_3 = 1 \text{ atau } 0 \quad (19)$$

Menurut *Doherty* dan *Perkins* (1979) dikembangkan hubungan secara topologi antara N dan S sebagai berikut :

$$2N_3 - 2S_3 + 2N_2 - B + N_1 = 2 \quad (20)$$

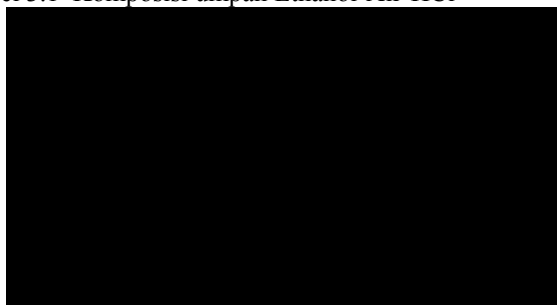
Dimana, N_1 merupakan jumlah noda stabil atau noda tidak stabil pada peta kurva residu, S_1 merupakan jumlah sadel pada peta kurva residu, untuk menentukan jumlah noda dan sadel pada peta kurva residu digunakan pola aliran yang ada pada pustaka *Henley* dan *Seader* (1998) halaman 595. S_2 merupakan jumlah sadel biner azeotropik pada peta kurva residu, N_2 merupakan jumlah noda biner azeotropik pada peta kurva residu. S_3 merupakan jumlah sadel terner azeotropik pada peta kurva residu, N_3 merupakan jumlah noda terner azeotropik pada peta kurva residu. B merupakan biner azeotropik pada peta kurva residu, apabila persamaan (17) sampai (20) terpenuhi, maka simulasi bisa diterima.

METODOLOGI

Untuk menghitung tekanan uap jenuh digunakan persamaan *Antoine*, data parameter *Antoine* seperti Tabel 3.2. (*Prausnitz*, 2001), dimana suhu (T) dalam satuan K dan tekanan uap jenuh (P^{sat}) dalam satuan Bar. Untuk menghitung koefisien aktivitas (γ) menggunakan persamaan UNIQUAC, dimana harga parameter interaksi biner UNIQUAC (u_{ij}), data volume molekuler (r) dan luas permukaan molekuler (q) Tabel 3.3, asumsi harga $z = 10$.



Tabel 3.1 Komposisi umpan Ethanol-Air-HCl

Tabel 3.2 Parameter *Antoine* Ethanol-Air-HCl

Komponen	Parameter Antoine		
	A	B	C
Ethanol	4.2184	4.6493	5.3365
Air	197.01	1395.14	1648.22
HCl	228.06	182.739	230.918

Sumber: *Prausnitz*, 2001

Tabel 3.3 Parameter UNIQUAC sistem terner Ethanol-Air-HCl

Komponen	r	q
Ethanol	2.5735	2.3359
Air	3.4542	3.0520
HCl	2.1054	1.9720

Sumber: *Prausnitz*, 2001

Dimana : Ethanol (1), Air (2), HCl (3)

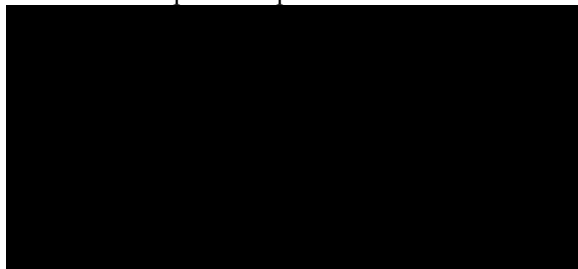
$$u_{11} = 0 \quad ; u_{12} = -198,659 \quad ; u_{13} = 98,75291$$

$$u_{21} = 453,669 \quad ; u_{22} = 0 \quad ; u_{23} = -32,707$$

$$u_{31} = 94,242 \quad ; u_{32} = 75,355 \quad ; u_{33} = 0$$

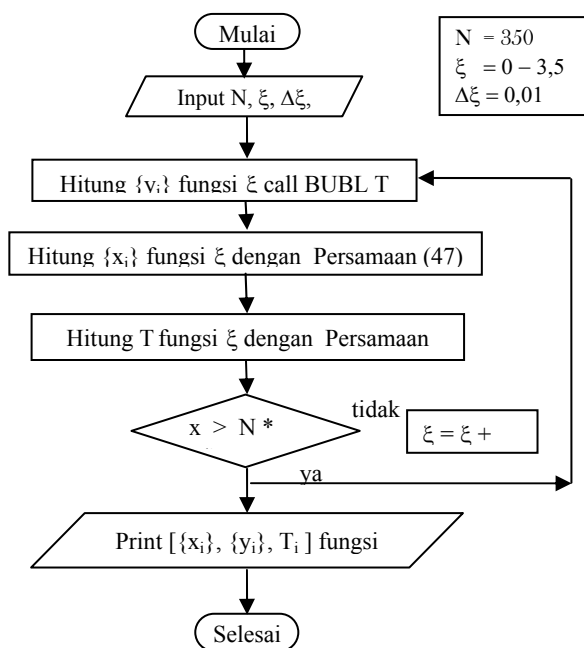
Validasi Hasil Simulasi dengan Sistem Terner Metanol-Etanol-Air

Tabel 3.4 Komposisi umpan Metanol-Etanol-Air

Sumber: *Henley dan Seader*, 1998Untuk menghitung tekanan uap jenuh digunakan Persamaan *Antoine*Tabel 3.5 Parameter *Antoine* Metanol-Etanol-Air

Komponen	Parameter Antoine		
	A	B	C
Metanol	5.20277	1580.08	239.500
Etanol	228.06	182.739	230.918
Air	4.99991	1512.94	205.807

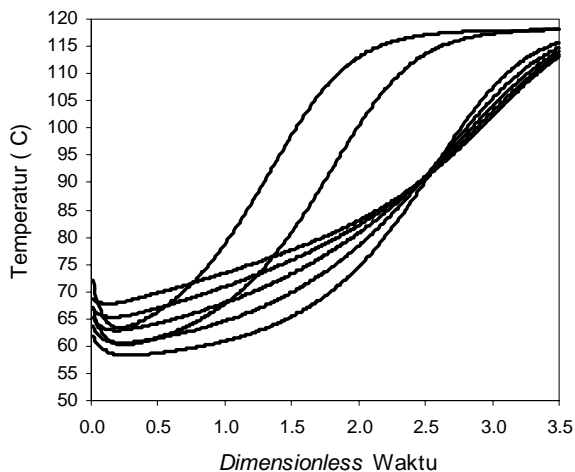
Sumber: *Prausnitz*, 2001



Gambar 3.1 Algoritma distilasi batch

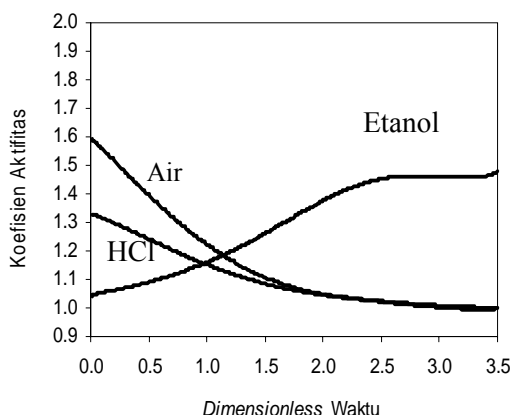
HASIL DAN PEMBAHASAN

Profil temperatur di *bottom* menunjukkan hasil yang mendekati dengan temperatur di distilat, karena proses distilasi batch sederhana beroperasi dalam kondisi total reflux. Oleh karena itu profil temperatur hasil simulasi seperti Gambar 4.1 merupakan jumlah temperatur komponen-i setelah dilakukan normalisasi dikalikan komposisi liquida di *bottom* komponen-i.



Gambar 4.1 Profil temperatur sistem terner Etanol-Air-HCl untuk Run-1 sampai Run-7

Dari Gambar 4.1 menunjukkan profil temperatur etanol-air-HCl untuk Run-1 sampai Run-6 secara keseluruhan naik terhadap *dimensionless* waktu. Hal ini disebabkan karena komponen yang diuapkan dengan porsi yang lebih besar adalah komponen etanol, sehingga dibutuhkan temperatur yang lebih besar untuk menguapkan komponen air yang belum diuapkan.



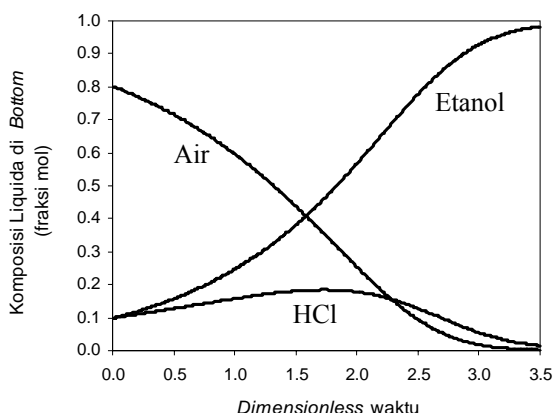
Gambar 4.2 Profil koefisien aktifitas sistem terner etanol-air-HCl

Untuk daerah 1 koefisien aktifitas air menunjukkan profil menurun dan koefisien aktifitas etanol naik sehingga tidak berpengaruh terhadap profil temperatur. Gambar 4.2 menunjukkan bahwa semakin besar komposisi air pada umpan masuk maka pengaruh koefisien aktifitas etanol maksimum pada saat *dimensionless* waktu menunjukkan 1,75 ; setelah itu profil menurun pada akhirnya konstan. Semakin besar komposisi air pada umpan masuk menunjukkan slope penurunan temperatur lebih curam, karena komposisi air pada umpan masuk sangat mempengaruhi temperatur campuran etanol-air-HCl, makin besar komposisi air pada umpan masuk temperatur campuran makin tinggi.

Untuk daerah 2 profil temperatur naik untuk semua run, semakin besar komposisi etanol pada umpan masuk menunjukkan slope kenaikan temperatur yang lebih landai. Hal ini disebabkan karena komposisi etanol pada umpan masuk sangat mempengaruhi temperatur campuran etanol-air-HCl, makin besar komposisi etanol pada umpan masuk temperatur campuran makin kecil.

Untuk daerah 3 profil temperatur naik dan sebagian konstan, untuk profil temperatur naik berarti dalam pemisahan campuran etanol-air-HCl masih ada etanol yang belum teruapkan, sedangkan untuk profil komposisi konstan berarti sudah semua etanol teruapkan. Makin besar komposisi air pada umpan masuk maka temperatur campuran makin besar dan profil temperatur lebih cepat konstan. Untuk daerah *dimensionless* waktu 3,5 profil temperatur belum konstan, sehingga dibutuhkan *dimensionless* waktu yang lebih besar untuk memperoleh profil temperatur yang konstan. Jika distilasi batch sederhana diteruskan sampai *dimensionless* waktu yang sangat besar, maka akan diperoleh nilai komposisi masing-masing campuran negatif, hal seperti ini tidak dikehendaki.

Dari Gambar 4.2 menunjukkan profil komposisi liquida di *bottom*, komposisi etanol menunjukkan profil komposisi menurun dari komposisi awal dan komposisi air menunjukkan profil naik dari komposisi awal. Karena komponen etanol merupakan komponen *volatile* sedangkan komponen air merupakan komponen *non-volatile*, pada saat proses distilasi batch sederhana komponen etanol dalam porsi yang lebih besar diuapkan dan sisanya adalah komponen air. Komponen air belum mendekati murni dengan *dimensionless* waktu 3,5 ; salah satu cara untuk memperoleh komponen air lebih murni dari komposisi awal yaitu dengan memperbesar komposisi air pada umpan masuk.

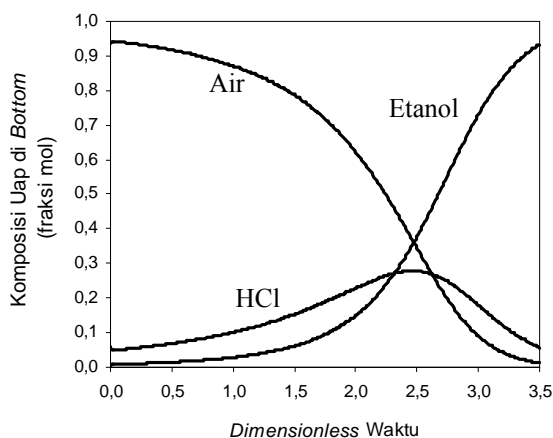


Gambar 4.2. Profil komposisi liquida di *bottom* sistem terner Etanol-Air-HCl.

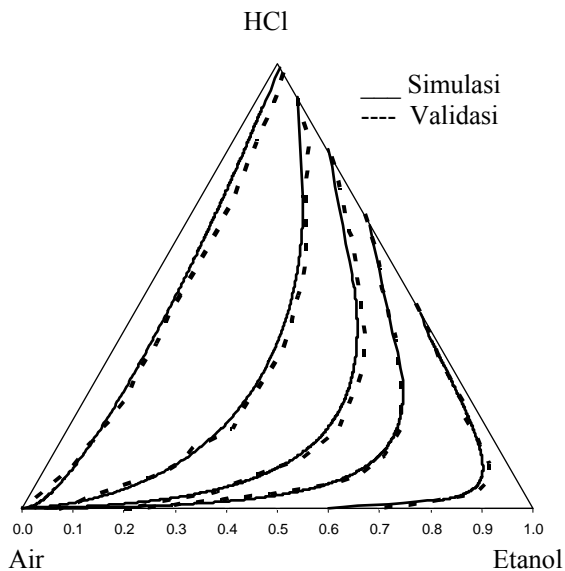
Dari Gambar 4.4 menunjukkan profil komposisi uap di *bottom*, pada keadaan total refluk untuk menghitung komposisi etanol dan komposisi air di *bottom* maka temperatur awal ditentukan sama dengan 25 °C dan komposisi etanol dan komposisi air pada saat awal ditentukan, kemudian dihitung berdasarkan BUBL T. Pada saat total refluks komposisi etanol dan komposisi air di distilat tidak sama dengan komposisi etanol dan komposisi air saat awal. Untuk komposisi etanol di *bottom* lebih besar dari komposisi etanol awal, karena komponen etanol merupakan komponen *volatile* sehingga lebih banyak menguap. Untuk komposisi air di *bottom* lebih kecil dari komposisi etanol awal, karena komponen etanol merupakan komponen *non-volatile* sehingga lebih sedikit menguap.

Profil komposisi uap di *bottom* setelah total refluk untuk komposisi etanol terus menurun, sedangkan komposisi air terus naik. Hal ini disebabkan karena komponen *volatile* diuapkan dalam porsi yang lebih besar dan sisanya adalah komponen *non-volatile*, setelah proses distilasi batch sederhana berlangsung maka komponen *non-volatile* yang diuapkan dalam porsi yang lebih besar. Komponen etanol belum menguap semua pada saat *dimensionless* waktu 3,5 ; salah satu cara untuk memperoleh komponen etanol di distilat dengan *dimensionless* waktu yang lebih kecil yaitu dengan memperbesar komposisi air pada umpan masuk.

Dari Gambar 4.3 menunjukkan profil komposisi uap di *bottom* semakin kecil komposisi etanol pada umpan masuk maka semakin besar komposisi etanol pada saat total refluks, hal ini disebabkan temperatur campuran tinggi sehingga komponen *non-volatile* lebih banyak menguap. Profil komposisi uap di *bottom* setelah total refluk untuk komposisi etanol terus menurun, sedangkan komposisi air terus naik. Hal ini disebabkan karena komponen *volatile* diuapkan dalam porsi yang lebih besar dan sisanya adalah komponen *non-volatile*, setelah proses distilasi batch berlangsung maka komponen *non-volatile* yang diuapkan dalam porsi yang lebih besar. Komponen etanol semua teruapkan pada saat *dimensionless* waktu menunjukkan nilai 2,25 ; Run-7 membutuhkan *dimensionless* waktu yang lebih kecil untuk memperoleh komponen etanol yang lebih murni dari komponen etanol awal

Gambar 4.3. Profil komposisi uap di *bottom* sistem terner Etanol-Air-HCl Run-1

Hasil verifikasi antara hasil simulasi dengan validasi distilasi batch,

Gambar 4.4. Profil komposisi liquida di *bottom* sistem terner Etanol-Air-HCl untuk hasil simulasi dan validasi.

Peta kurva residu di *bottom* menunjukkan campuran azeotropik, antara hasil simulasi dan validasi menunjukkan profil yang mendekati sama.

KESIMPULAN

1. Profil temperatur Etanol-Air-HCl secara keseluruhan naik terhadap dimensionless waktu, kecuali pada awal proses menunjukkan profil temperatur menurun, disebabkan karena sifat karakteristik campuran.
2. Profil komposisi liquida etanol di *bottom* setelah proses berlangsung menunjukkan komposisi etanol minimum, setelah proses selesai profil komposisi konstan



3. Profil komposisi uap etanol di bottom setelah proses berlangsung menunjukkan komposisi etanol maksimum, setelah proses selesai profil komposisi konstan.
4. Peta kurva residu di bottom menunjukkan campuran azeotropik, antara hasil simulasi dan validasi menunjukkan profil yang mendekati sama

UCAPAN TERIMA KASIH

Kepada Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi Departemen Pendidikan Nasional (DP2M Ditjen Dikti) dalam Hibah Bersaing 2009, yang telah mendanai penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Fiesser dan Fisser, (1963), *“Pengantar Kimia Organik”*, Dhiwantara, Bandung.
- Judoamidjojo, Mulyono, (1992), *“Teknologi Fermentasi”*, Rajawali Press Jakarta
- Kirk Othmer, *“Encyclopedia of Chemical Technology”*, Vol. 8, John Wileys and Sons. Inc.
- Sardjoko, (1991), *“Bioteknologi”*, Gramedia, Jakarta.
- Sari N. K., Kuswandi, Nonot S., Renanto Handogo, (2006), “Komparasi Peta Kurva Residu Sistem Ternern ABE Dengan Metanol-Etanol-1-Propanol”, *Jurnal REAKTOR, Jurusan Teknik Kimia UNDIP Semarang*, Vol. 13, No. 2.
- Sari N. K., Kuswandi, Nonot S., Renanto Handogo, (2007), “Pemisahan Sistem Biner Etanol-Air Dan Sistem Ternern ABE Dengan Distilasi Batch Sederhana”, *Jurnal INDUSTRI Jurnal Ilmiah Sains dan Teknologi, Fakultas Teknik Industri ITS Surabaya*, Vol. 6, No.5.
- Handogo, R., dan G. Wibawa, (1997), “Experiments and Correlations of Vapor-Liquid Equilibria of Acetone-1-Butanol-Ethanol Ternary Mixture”, *International Conference on Fluid and Thermal Energy Conversion*, Yogyakarta, Indonesia, hal. 587-592.
- Henley, E. J. dan J. D. Seader (1998), *“Separation Process Principles”*, hal. 586-712, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Prausnitz, J. M., (2001), *“The Properties of Gases and Liquids”*, ed. 5, hal. A.50 – A. 51, Mc. Graw-Hill, New York.
- Rayleigh, L., (1902), *Phil. Mag.* [vi.], No. 4 (23), hal. 521.
- Widagdo, S. dan Warren D. Seider, (1996), “Journal Review Azeotropic Distillation”, *AIChE J.*, Vol. 42, No.1, hal. 96-130.